Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure
Über das Peroxyd der Cyclohexancarbonsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Siegrist

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure
Über das Peroxyd der Cyclohexancarbonsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Siegrist

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 28. Juni 1932.

Prof. Dr. *A. Buxtorf*
Dekan.

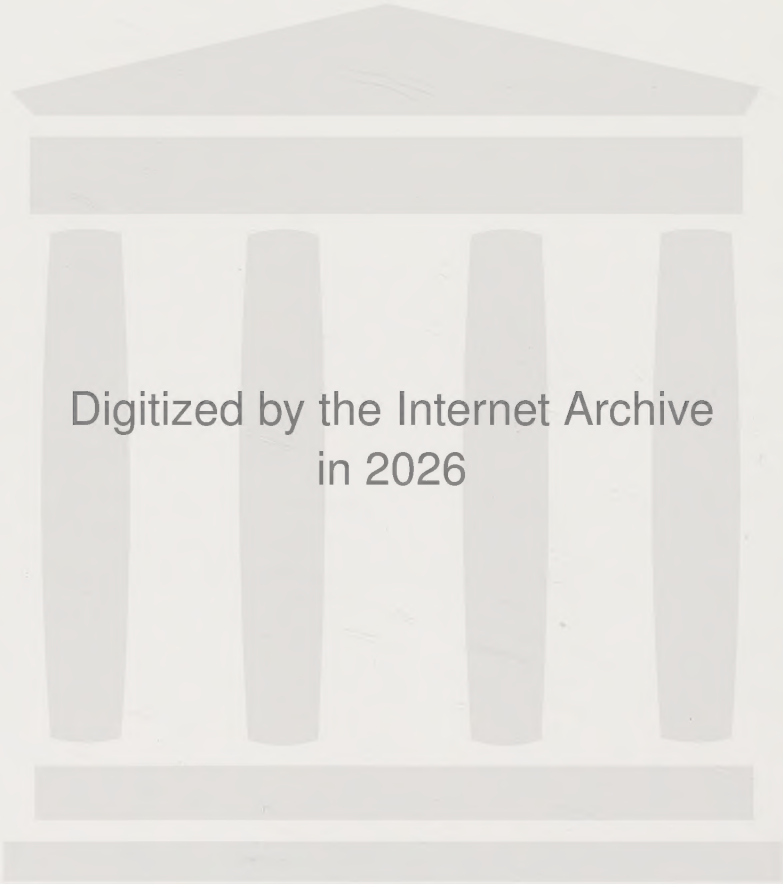
Herrn *Walter Siegrist* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 28. Juni 1932 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Juni 1932 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der anorganisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV.
Fasciculus Tertius und Quintus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0164

Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure[1]).

1. Einleitung.

Es sind schon verschiedene cyclische Carbonsäuren in Form ihrer Alkalisalzlösungen der Elektrolyse unterworfen worden. *N. J. Demjanow* erzielte auf diesem Wege die Darstellung von Cyclobutanol aus Cyclobutancarbonsäure[2]) nach der Reaktion von *Hofer* und *Moest;* er veröffentlichte ferner schon im Jahre 1904 eine Notiz[3]) über die analoge Darstellung von Cyclohexanol aus Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure), worüber er 1929 etwas ausführlicher berichtet hat[4]).

Mit der Elektrolyse der Monocarbonsäure des Cyclopropans beschäftigten sich einerseits *Fr. Fichter* und *H. Reeb*[5]), andrerseits *N. J. Demjanow*[4]). Dieses Ringsystem erleidet bei der Elektrolyse

[1]) Auszug aus der handschriftl. Diss. *Walter Siegrist,* Basel 1932.

[2]) B. **40,** 2594 (1907).

[3]) Ж. **1904,** 314, zitiert bei *A. Moser,* die elektrolytischen Prozesse der organ. Chemie, 1910, S. 48.

[4]) Ж. **61,** 1861 (1929). [5]) Helv. **6,** 450 (1923).

eine Aufsprengung und an Stelle von Cyclopropanol erhält man in alkalischer Lösung Allylalkohol, und in saurer Lösung den Allylester der Cyclopropan-carbonsäure.

Die Elektrolyse der Salze der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure ergibt nach *Fr. Fichter* und *H. Spiegelberg*[1]) Propadien (Allen) an Stelle des erwarteten Cyclopropens, und aus dem Kaliumsalz des sauren Äthylesters der cis-Cyclopropan-1,2-carbonsäure ebenfalls unter Ringsprengung den Ester der $\Delta^{\alpha,\varepsilon}$-Hexadien-$\beta$, ε-dicarbonsäure (α, α'-Dimethylen-adipinsäure).

Abgesehen von den komplizierter gebauten Säuren der Campersäurereihe, welche *J. Walker* und *J. Henderson*[2]) zu Elektrosynthesen verwendet haben, erhob sich auf Grund der bisherigen Erfahrungen an einfachen cyclischen Säuren die Frage, von welcher Gliederzahl ab ein Ringsystem genügend beständig ist, um bei der Elektrolyse die entsprechenden cyclischen Derivate zu liefern. Dies veranlasste uns, die Cyclohexancarbonsäure einer erneuten Untersuchung[3]), namentlich auch in Bezug auf die Bildung cyclischer Produkte und in Bezug auf die Möglichkeit einer Elektrosynthese im Sinne der *Kolbe*'schen Reaktion zu unterziehen.

2. *Elektrolyse von cyclohexancarbonsaurem Kalium in carbonatalkalischer Lösung.*

Die Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure) wurde von *Poulenc frères* in Paris bezogen; sie schmolz bei 27°. Sie wurde durch Neutralisieren mit einer Lösung von Pottasche in das gallertartig sich abscheidende Kaliumsalz verwandelt[4]) und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Der Elektrolyt wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *M. Moest*[5]) zusammengesetzt aus 33,2 g cyclohexancarbonsaurem Kalium (2 Mol), 6,9 g Kaliumcarbonat (1 Val) und 5,0 g Kaliumbicarbonat (1 Val) in 100 cm³ Lösung; als Elektroden dienten 2 Platinbleche von je 6 cm² (einseitiger) Oberfläche. Für jede Elektrolyse kamen 60 cm³ Elektrolyt zur Verwendung, die Stromdichte betrug 0,43 Amp./cm², die Dauer des Versuchs 5 Stunden, die Strommenge 13 Amp.-Stunden (statt ber. 6,43 Amp.-Stunden.).

Folgende Stoffe bilden sich während der Elektrolyse:

1) Cyclohexanol als normales Reaktionsprodukt nach *Hofer* und *Moest*;
2) Cyclohexanon, als Produkt einer sekundären Oxydation des Cyclohexanols;
3) Cyclohexen, als Produkt der Wasserabspaltung aus Cyclohexanol;
4) Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, durch Veresterung von Cyclohexanol mit Cyclohexancarbonsäure;
5) Di-cyclohexyläther, als Produkt einer Wasserabspaltung aus 2 Molekeln Cyclohexanol;
6) Adipinsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure als Oxydations- und Abbauprodukte.

---

[1]) Helv. **12**, 1152 (1929).
[2]) Soc. **63**, 495 (1893); **67**, 337 (1890); **69**, 748 (1896).
[3]) die begonnen wurde, bevor die letzte Publikation von *Demjanow* erschien.
[4]) Über das dabei sich aus einzelnen Lieferungen abscheidende Öl vgl. weiter unten.
[5]) D. R. P. 138 442 v. 12. V. 1901 (Frdl. **7**, 15), Beispiel 4.

Demjanow hat die beiden ersten Produkte ebenfalls festgestellt.

Die 8 genannten Stoffe gliedern sich in leichtflüchtige (Cyclohexen, Ameisensäure) und weniger oder nicht flüchtige (1, 2, 4, 5, 6 und die zweibasischen Säuren); um sie zu fassen, zu trennen, zu reinigen und zu identifizieren, sind viele Versuche mit verschiedenen Konstruktionen der Apparatur durchgeführt worden.

3. Flüchtige Stoffe.

Zur Kondensation der flüchtigen Stoffe diente ein dickwandiges Reagenzglas mit seitlichem Ansatz, das in einer Kältemischung stand, sowie U-Röhren, welche entweder, mit Glasringen gefüllt, konz. Schwefelsäure enthielten, oder mit ätherischer Bromlösung beschickt waren. Wir haben besonders darauf geachtet, ob etwa fette ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, aber schliesslich mit Sicherheit festgestellt, dass keine Aufsprengung des Cyclohexanrings erfolgt.

Das Cyclohexen kondensiert sich zum Teil als Flüssigkeit in der abgekühlten Vorlage, zusammen mit Wasser; aber es ist durch die entwickelten Gase verdünnt und darum schwer zu verflüssigen. In der Schwefelsäurevorlage wird es gebunden als Cyclohexanolsulfat, wobei die Säure sich gelb bis dunkelbraunrot färbt (vielleicht von mitgerissenem Cyclohexanon oder von leicht flüchtigen, riechenden, noch nicht identifizierten Produkten, s. u.). In der Bromlösung wird das Cyclohexen als Cyclohexendibromid = 1,2-Dibromcyclohexan gebunden. Das erhaltene Öl zeigte (nach Entfernung des überschüssigen Broms und des Äthers) zunächst einen zu niedrigen Siedepunkt (Sdp. $_{13\,mm}$ = 93° statt 102°[1]), und die Brombestimmung ergab Werte, die eher mit der Formel eines Dibromhexans sich hätten vereinigen lassen als mit der des Dibromcyclohexans.

0,2121 g Subst. gaben 0,3264 g AgBr
0,2269 g Subst. gaben 0,3494 g AgBr

$C_6H_{10}Br_2$	Ber. Br	66,07%
$C_6H_{12}Br_2$	„ „	65,52
	Gef. „	65,48; 65,52%

Wenn man aber das in der mit Schwefelsäure beschickten Vorlage erhaltene Sulfat verseift, so erhält man einen Alkohol vom Sdp. 159°, und dieser gab bei der Oxydation mit Salpetersäure glatt und mit guter Ausbeute Adipinsäure, Smp. 159° (statt 161°); dadurch ist der Alkohol als Cyclohexanol und der ungesättigte Kohlenwasserstoff sicher als Cyclohexen charakterisiert.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wurde dadurch erbracht, dass 5,4 g des Dibromids mit 10 cm³ Eisessig vermischt und mit 8 g Silberacetat 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurden. So entstand ein Diacetat vom Sdp. $_{12\,mm}$ = 108 bis 110°, das bei der Verseifung ein Glykol vom Sdp. $_{12\,mm}$ = 112—114° lieferte. Dieses erstarrte in der Vorlage und wurde aus einer Mischung von Benzol und wenig Alkohol umkrystallisiert, worauf es bei 96—97° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit trans-Cyclohexan-1,2-diol, das wir nach den Angaben von *Brunel*[2]) aus Cyclohexen dargestellt hatten, und für das *Brunel* den Smp. 99—100° angibt, lag bei 97°.

---

[1]) *Eijkman*, C. **1909**, II. 2146.
[2]) *Brunel*, Ann. chim. [8] **6**, 276 (1905).

Verbesserungen beim Auffangen des Cyclohexens und bei der Reinigung des Dibromids erlaubten in der Folge, ein Präparat vom Sdp. $_{14\ mm}$ = 98,5° zu isolieren, das nun auch den der Formel entsprechenden Bromgehalt aufwies:

0,3202 g Subst. gaben 0,4978 g AgBr
0,2672 g Subst. gaben 0,4159 g AgBr
$C_6H_{10}Br_2$ Ber. Br 66,07%
Gef. „ 66,05; 66,23%

Gerade diesen Untersuchungen haben wir viel Aufmerksamkeit gewidmet, weil eine allfällige Aufsprengung des Cyclohexanrings sich am ehesten in der Bildung aliphatischer Kohlenwasserstoffe geoffenbart hätte, und weil die ersten Bestimmungen des Siedepunktes und des Bromgehaltes des Dibromcyclohexans an fette Kohlenwasserstoffe denken liess. Aber wir haben ausser einer eigentümlich riechenden, niedrig siedenden, schon oben erwähnten Substanz, welche vielleicht die Bräunung der Schwefelsäure veranlasste, welche aber nur in einer zur genauen Untersuchung ungenügenden Menge vorhanden war, keinerlei Anhaltspunkte für eine Ringsprengung gefunden.

4. Das ölige Elektrolysenprodukt.

Von dem gelben Öl, das sich auf dem Elektrolyten ansammelt, wurden 60 g (aus 6 Elektrolysen) durch fraktionierte Destillation zunächst in 4 Fraktionen zerlegt, deren Siedepunkte unter 14 mm Druck bei

52° 66° ca. 112° ca. 140°

lagen. Eine noch höhere Fraktion, vom Sdp. 140—200°, erstarrte teilweise krystallinisch; die Kryställchen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Äther den Smp. 159° und waren demnach Adipinsäure, Smp. 161°. Was nicht bis 200° übergeht ist ein hellgelbes, glasig erstarrendes Kondensations- und Polymerisationsprodukt.

Cyclohexanon ist der Hauptbestandteil der niedrigsten Fraktion; es gibt sich als Keton zu erkennen durch die Bildung krystallisierter Verbindungen mit Natriumbisulfit und mit Phenylhydrazin.

Wir haben später das Cyclohexanon den Ölen, die zuerst mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt wurden, durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung entzogen. Die krystallisierte Bisulfitverbindung wurde am Rückflusskühler mit Natriumcarbonat zersetzt und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. So wurden 10 g eines Öles vom Sdp. 153—156° erhalten. Cyclohexanon siedet bei 154—156°[1]). Da unsere Substanz unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt siedete, so wurde weiterhin im Vakuum fraktioniert, wobei sie zwischen 38° und 48° überging. Es ist ausser Cyclohexanon noch ein niedriger siedender Stoff in kleiner Menge vorhanden, von eigentümlichem schokoladeähnlichem bis scharf acetonartigem Geruch, der auch in der Cyclohexenportion steckt, und der sowohl dort wie hier die zu niedrigen Siedepunkte, die Zersetzung und die Braunfärbung beim Sieden veranlasst.

[1]) *A. v. Baeyer*, A. **278**, 101 (1894).

Zur Identifizierung des Cyclohexanons wurden 2 g davon in sodaalkalischer Lösung mit 6 g Kaliumpermanganat in 150 cm^3 Wasser oxydiert, wodurch eine reichliche Bildung von Adipinsäure vom Smp. 151° (nach dem Umkrystallisieren aus Essigester) eintritt. Daneben beobachtet man den Geruch von flüchtigen Fettsäuren, die aber nur in Spuren vorhanden sind.

Das auf übliche Weise aus unserem Cyclohexanon dargestellte Semicarbazon schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 166,5—167° [1]).

9,22 mg Subst. gaben 2,223 cm^3 N_2 (22°, 738 mm)
$C_7H_{13}ON_3$ Ber. N 27,09
Gef. „ 27,09%.

Cyclohexanol lässt sich leicht durch fraktionierte Destillation des vom Keton befreiten Öls gewinnen; die Hauptmenge siedet unter 13 mm Druck von 66—68°.

Die höher siedenden Anteile Fraktion 3 und 4 erleiden auch unter 14 mm Druck bei jeder Destillation eine geringe Zersetzung, die immer wieder zu Bildung von Cyclohexen und Cyclohexanol führt, während der Rückstand im Destillierkolben saure Reaktion aufweist. Augenscheinlich liegen Ester des Cyclohexanols vor, die bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Cyclohexen zerfallen oder unter Bildung des Alkohols verseift werden. Was nicht mehr übergeht, sind braune harzähnliche Produkte, aus denen nichts Charakteristisches isoliert werden kann.

Wir haben darum später, namentlich wo es sich darum handelte, die Ausbeute bei der Elektrolyse zu bestimmen, so verfahren, dass das Öl, nach der Entfernung des Cyclohexanons, mit einem gemessenen Überschuss von 0,5-n. alkoholischer Kalilauge verseift und am Schluss der Laugenverbrauch durch Zurücktitrieren mit 0,5-n. Salzsäure ermittelt wurde. Unter der Annahme, der vorliegende Ester sei der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, lässt sich seine Menge berechnen.

Die Verseifung erwies sich auch als der gangbarste Weg, um in der fraktionierten Destillation weiter zu kommen. Nach der Verseifung, die unter Umständen 2- bis 3-mal vorgenommen wird, lässt sich das Unverseifbare, aus Cyclohexanol und Di-cyclohexyläther bestehende, ohne allzu weitgehende Zersetzung destillieren, und die Cyclohexancarbonsäure ist aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern zu gewinnen. Auch die höchstsiedenden Fraktionen, die bereits teilweise zersetzt sind, gaben bei der Verseifung Cyclohexancarbonsäure.

5. Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure.

Um den Ester zunächst kennen zu lernen, haben wir ihn aus 30 g Cyclohexanol und 25 g Cyclohexancarbonsäure durch Einleiten von Salzsäuregas auf dem Wasserbad bereitet. Nach der Aufarbeitung erhielten wir 34 g Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, Sdp.$_{10\ mm}$ 132—132,5°.

4,290 mg Subst. gaben 11,555 mg CO_2 und 4,040 mg H_2O
3,970 mg Subst. gaben 10,685 mg CO_2 und 3,745 mg H_2O
$C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,22 H 10,55%
Gef. „ 73,46; 73,40 „ 10,54; 10,55%

In diesem reinen Zustand destilliert der Ester fast ohne Zersetzung; doch bleibt jedesmal ein geringer Rückstand. Die zu nied-

[1]) *Zelinsky*, B. **30**, 1541 (1897) gibt 166—167° an.

rigen Werte für den Kohlenstoffgehalt rühren vielleicht von einer Beimengung von Cyclohexanol ($C_6H_{12}O$, C = 71,93%) her, das infolge dieser Zersetzung entstanden wäre.

Der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure bildet die höchste der obigen 4 Hauptfraktionen der öligen Elektrolysenprodukte.

6. Di-cyclohexyl-äther.

Die dritte Fraktion des Elektrolysenöls ist nicht verseifbar, doch gelingt es nur schwer, einen reinen, einheitlich siedenden Körper herauszudestillieren, weil auch im Vakuum Zersetzung eintritt. Selbst die Elementaranalyse machte anfänglich Schwierigkeiten wegen unvollständiger Verbrennung. Eine der ersten Fraktionen vom Sdp.$_{4,5\ mm}$ 85—90° (Sdp.$_{15\ mm}$ 105—110°) deutete auf das Vorliegen von Di-cyclohexyl-äther; die Hauptfraktion Sdp.$_{15\ mm}$ 110—120° war ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff und augenscheinlich mit dem Ester verunreinigt.

0,1284 g Subst. gaben 0,3720 g CO_2 und 0,1442 g H_2O

$C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,05 H 12,17%
Gef. „ 79,00 „ 12,57%

Auch in diesem Fall stellten wir den fraglichen Stoff zum Vergleich der Siedepunkte direkt her, durch 12-stündiges Erhitzen von 11,8 g Cyclohexylchlorid mit Natriumcyclohexanolat bei Gegenwart eines Überschusses von Cyclohexanol (2,3 g Natrium, 20 g Cyclohexanol). Das Produkt ging nach dem Abdestillieren des überschüssigen Cyclohexanols unter 10 mm Druck zwischen 120 und 130° über, die Hauptmenge von 124—126° (2 cm^3).

4,475 mg Subst. gaben 13,160 mg CO_2 und 4,610 mg H_2O
4,405 mg Subst. gaben 12,925 mg CO_2 und 4,555 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,05 80,01 H 12,17%
Gef. „ 80,19; „ 11,53; 11,57%

Der Siedepunkt des synthetischen Äthers liegt etwas höher als der Siedepunkt des bei der Elektrolyse erhaltenen. In beiden Fällen gelingt die Gewinnung reiner konstant siedender Fraktionen nur schwierig, infolge der beim Destillieren eintretenden Zersetzung und der geringen Ausbeute, auch bei der Synthese.

W. Ipatiew und *O. Philipow*[1]) haben diesen Äther durch Hydrieren von Di-phenyl-äther oder von Phenol mit Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Nickeloxyd und bei einer Temperatur von 230° dargestellt; sie beschreiben ihn als dickliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die bei 275—277° siedete.

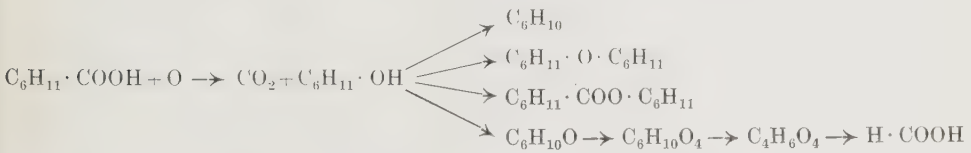
[1]) B. **41**, 1001 (1908).

7. Aufarbeitung des wässrigen Elektrolyten.

Die dunkelbraune wässrige Lösung aus 8 Elektrolysen wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und gab dabei einen braunen flockigen amorphen Niederschlag in kleiner Menge, eine nicht näher charakterisierbare, in Natronlauge lösliche Substanz. Durch Extraktion mit Äther und Destillation des Extrakts erhielten wir als erste Fraktion etwas Ameisensäure vom Sdp. 101° und dem typischen stechenden Geruch, die Silberdiammin-nitratlösung sofort reduzierte. Ferner liess sich in kleiner Menge Cyclohexylchlorid, Sdp. 142°, isolieren, das durch die Einwirkung der konz. Salzsäure aus dem gelösten Cyclohexanol entstanden war; dann Cyclohexanol selbst, das sich in einer wässrigen Lösung von cyclohexancarbonsaurem Kalium leicht auflöst und darum beim Abtrennen des Öls teilweise in der wässrigen Schicht blieb. Vielleicht steckt in den um 160° siedenden Partien auch Cyclohexylformiat, Sdp. 162°. Die weitere Destillation wurde im Vakuum durchgeführt und ergab bei 116–118° unangegriffene Cyclohexancarbonsäure, Smp. 28°. Zuletzt blieb ein brauner harzähnlicher Rückstand, 0,5 cm³, der bei der Behandlung mit Essigester einige feine weisse Kryställchen liefert. Beim Umkrystallisieren aus Äther stieg der Schmelzpunkt bis auf 182°, es handelt sich also um Bernsteinsäure.

8. Schema der Elektrolyse in alkalischer Lösung.

Die Cyclohexancarbonsäure verhält sich bei der Elektrolyse in carbonatalkalischer Lösung wie die Fettsäuren der Essigsäurereihe: sie unterliegt der Reaktion von *Hofer* und *Moest*. Das dabei entstehende Cyclohexanol ist aber zu verschiedenen Umsetzungen fähig; es kann Wasser abspalten und in Cyclohexen übergehen, oder aus zwei Molekeln zusammen Wasser abspalten und Di-cyclohexyl-äther liefern, oder sich in der unmittelbaren Umgebung der Anode (wo sicherlich lokal saure Reaktion herrscht) mit Cyclohexancarbonsäure verestern. Andrerseits kann es oxydiert werden zu Cyclohexanon, aus dem weiterhin Adipinsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure hervorgehen, so dass wir alle charakterisierten Produkte in folgendes Schema zusammenfassen können.



Wenn auch bei der Oxydation des Cyclohexanons eine Ringsprengung stattfindet, so haben wir doch unter den primären Produkten der Elektrolyse keine Anhaltspunkte für eine solche gefunden, und man darf daraus schliessen, dass der Cyclohexanring der Elektrolyse standhält, womit die in der Einleitung ausgesprochene Frage beantwortet ist.

9. Abhängigkeit der Ausbeute von der Stromdichte.

Wir hatten gelegentlich beobachtet, dass bei einer Stromdichte unter 0,2 Amp./cm² überhaupt keine Ölschicht gebildet wird. Daraus entstand der Wunsch, etwas Näheres

über die Beziehungen von Stromdichte und Ausbeute zu erfahren, indem wir ausser dem meist gewählten Wert von 0,43 Amp./cm² auch noch 0,2, 0,3 und 0,6 Amp./cm² durchprobierten. Im Produkt bestimmten wir das Cyclohexen als Dibromid, das Cyclohexanon durch Bindung mit Bisulfit, und den Ester durch die Verseifungszahl; Cyclohexanol und Di-cyclohexyl-äther bildeten den Rest.

Tabelle I.

Stromdichte	0,206 Amp./cm²		0,31 Amp./cm²		0,4 Amp./cm²		0,63 Amp./cm²	
Gesamtprodukt	4,320 g		4,936 g		5,154 g		5,894 g	
Cyclohexen	0,508 g	11,8%	0,516 g	9,6%	0,705 g	13,6%	0,736 g	12,6%
Cyclohexanon	1,124 g	26,1%	1,379 g	28,0%	1,344 g	26,1%	1,376 g	23,4%
Cyclohexylester d. Cyclohexancarbonsäure	0,673 g	15,6%	0,830 g	16,8%	0,71 g	13,8%	0,988 g	16,8%
Cyclohexanol + indiff. Stoffe (Äther)	2,015 g	46,6%	2,211 g	44,8%	2,395 g	46,5%	2,794 g	47,4%
angewandte Strommenge	5,55 Amp.Std.		5,58 Amp.Std.		5,36 Amp.Std.		6,26 Amp.Std.	

Innerhalb der angegebenen Stromdichtegrenzen tritt keine wesentliche Verschiebung der Mengenverhältnisse der 4 Bestandteile ein; die höhere Stromdichte bringt aber eine höhere Gesamtausbeute. Höher als 0,6 Amp./cm² zu gehen verbietet sich durch die zu starke Erwärmung.

Eine Vergrösserung der Strommenge auf das Doppelte vermehrt die Ausbeute nur auf das 1,6-fache, indem der Abbau stärker einsetzt.

10. Bilanz der Elektrolyse.

Die Ausbeutebestimmungen wurden ergänzt durch Messung des Kohlendioxyds in der ursprünglichen Lösung und in der Lösung nach beendeter Elektrolyse, sowie des während der Elektrolyse mit den Gasen entweichenden Kohlendioxyds.

Aus einer Lösung, die ursprünglich 12,8 g Cyclohexancarbonsäure als Kaliumsalz neben Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat enthielt, wurden am Schluss 4,52 g Cyclohexancarbonsäure zurückgewonnen; verbraucht sind also 8,28 g. Wir stellen nun die gefundenen Elektrolysenprodukte, entsprechend dem dritten Versuch in obiger Tabelle I, zusammen mit der jeweiligen entsprechenden Menge von Cyclohexancarbonsäure als Ausgangsmaterial. Dabei wurde die Zahl für „Cyclohexanol + indifferente Stoffe“ auf Grund der Destillationsversuche mit grösseren Mengen verteilt in die 3 Rubriken Cyclohexanol, Di-cyclohexyl-äther und Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure

0,71 g	Cyclohexen	entsteht aus	1,11 g	Cyclohexancarbonsäure
1,35 g	Cyclohexanon	„ „	1.77 g	„
1,77 g	Cyclohexanol	„ „	2,27 g	„
0,44 g	Di-cyclohexyl-äther	„ „	0,62 g	„
0,90 g	Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure	„ „	1,09 g	„
			6,86	

Diesen 6,86 g Cyclohexancarbonsäure entsprechen 2,172 g Kohlendioxyd, wobei die dem Ester entsprechende Säure nur mit dem halben Betrag eingesetzt werden darf. Entwickelt wurden 2,662 g Kohlendioxyd, also 0,490 g mehr als dem Carboxyl der in Form von Cyclohexanderivaten nachgewiesenen verbrauchten Cyclohexancarbonsäure äquivalent sind. Diese 0,49 g Kohlendioxyd stammen also vom völligen Abbau der Cyclohexancarbonsäure, und zwar würden 0,2036 g Cyclohexancarbonsäure die gefundene Kohlendioxydmenge erzeugen können. Der Abbau, soweit wir ihn in Form von Kohlendioxyd zu messen vermochten, hat somit 2,45% der verbrauchten Säure betroffen und in Kohlendioxyd umgewandelt.

Von der verbrauchten 8,28 g Cyclohexancarbonsäure sind in Form von Cyclohexanderivaten und von Kohlendioxyd nachgewiesen 7,064 g oder 85,3%, was als befriedigendes Ergebnis bezeichnet werden darf, da die Wägung der verschiedenen flüssigen Stoffe doch mit Unsicherheiten behaftet ist.

11. Elektrolysen des cyclohexancarbonsauren Kaliums in saurer Lösung.

Den bisher geschilderten Befunden nach gelingt also, in Übereinstimmung mit *N. J. Demjanow*, die elektrochemische Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* mit der Cyclohexancarbonsäure.

Interessanter aber als die Alkoholbildung ist die eigentliche *Kolbe*'sche Elektrosynthese höherer Kohlenwasserstoffe, und deshalb stellten wir weitere Elektrosynthesen in saurer Lösung an, denn nur unter dieser Bedingung ist die Bildung von synthetischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten.

50 cm^3 einer gesättigten Lösung des Kaliumsalzes, 25,6 g Cyclohexancarbonsäure enthaltend, werden mit freier Cyclohexancarbonsäure angesäuert und nach dem Überschichten mit niedrig siedendem Petroläther der Elektrolyse unterworfen. Der Petroläther soll das lästige Schäumen und Emporklettern des Elektrolyten verhindern, das jedesmal beim Elektrolysieren in saurer Lösung auftritt. Wegen der starken Erwärmung ist es untunlich, eine höhere Stromdichte anzuwenden als 0,04—0,05 Amp./cm^2. Die Strommenge betrug ca. 14 Amp.-Stunden. Es entweicht etwas Cyclohexen.

Nach dem Ausschütteln mit Petroläther und Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das zur Entfernung des Esters dreimal mit alkoholischer Kalilauge verseift wurde; so entstand eine rötlich-gelbe Flüssigkeit, deren Geruch an Amylalkohol und an Pfefferminz erinnert. Sie wurde zweimal je 3 Stunden auf dem Wasserbad mit einer konz. Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig behandelt, um allfällig vorhandenen Di-cyclohexyl-äther zu spalten, und dann mit konzentrierter Kalilauge erwärmt. Bei Destillation der Ölschicht im Vakuum ging zuerst Cyclohexanon und dann die Hauptmenge bei 63° über; sie bestand aus Cyclohexanol.

Eine höhere Fraktion von 100—130° (0,8 cm³) ergab schliesslich einen offenbar einheitlichen Stoff vom Sdp. $_{13\ mm}$ 115° (0,2 g).

4,535 mg Subst. gaben 14,290 mg CO_2 und 5,270 mg H_2O
4,260 mg Subst. gaben 13,440 mg CO_2 und 4,980 mg H_2O
$C_{12}H_{22}$ Ber. C 86,66 H 13,34%
Gef. „ 85,93; 86,03 „ 13,00; 13,08%

Der Analyse nach liegt der vermutete synthetische Kohlenwasserstoff, Dicyclohexyl, $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$ vor; nach der Literatur liegt sein Schmelzpunkt bei + 1°; für den Siedepunkt bei Atmosphärendruck schwanken die Angaben zwischen den Extremen 227 und 241°.

Nun ist aber eine wichtige Fehlerquelle zu beachten. Die käufliche Cyclohexancarbonsäure wird nach *Zelinsky*[1]) aus Cyclohexyl-magnesiumchlorid und Kohlendioxyd dargestellt. Bei der Einwirkung von Magnesium auf Cyclohexylchlorid entsteht aber stets auch Di-cyclohexyl[2]). In der Tat waren einzelne Lieferungen der Säure mit einem in Alkali unlöslichen Öl verunreinigt, das sich beim Neutralisieren abschied und das wir stets durch Ausschütteln mit Äther sorgfältig entfernt hatten. Ein Vorrat solcher gelber, stark riechender Öle wurde einer langwierigen fraktionierten Destillation unterworfen und ergab dabei zwei ziemlich konstant siedende Fraktionen, Sdp. $_{14\ mm}$ 108° und Sdp. $_{14\ mm}$ = 143°; die erste derselben erwies sich als Di-cyclohexyl.

4,190 mg Subst. gaben 13,330 mg CO_2 und 4,930 mg H_2O
3,970 mg Subst. gaben 12,620 mg CO_2 und 4,710 mg H_2O
$C_{12}H_{22}$ Ber. C 86,66 H 13,34%
Gef. „ 86,76; 86,69 „ 13,17; 13,28%

Um diese Fehlermöglichkeit sicher auszuschliessen, setzten wir nun neue Elektrolysen an mit Cyclohexancarbonsäure, die wir selbst durch Hydrierung von Benzoesäure-amylester nach *P. Sabatier* und *M. Murat*[3]) bereitet hatten und die dieser Darstellung gemäss kein Di-cyclohexyl enthalten kann. Das Präparat siedete unter 14 mm Druck bei 120—121° und schmolz bei 28°.

Aus dem so gewonnenen Vorrat von 30 g Cyclohexancarbonsäure wurde ein Teil mit ca. 28-proz. Kaliumhydroxydlösung neutralisiert, mit Cyclohexancarbonsäure angesäuert, und dann mit 0,05 Amp./cm² anodischer Stromdichte elektrolysiert. Zur Verhinderung des Schäumens wurde mit einer Lösung von Cyclohexancarbonsäure in Petroläther überschichtet. Nach wiederholten Elektrolysen mit zwischenliegender Regeneration des Elektrolyten wurden schliesslich 9,2 g des scharf riechenden gelben Öls gewonnen. Daraus trennten wir zunächst das reichlich vorhandene Cyclohexanon durch Schütteln mit konz. Natriumbisulfitlösung ab, und verseiften das zurückbleibende Öl, wobei 35 cm³ 0,5-n. Kalilauge entsprechend 3,6 g Cyclohexancarbonsäure-cyclohexyl-

[1]) D. R. P. 151 880 v. 21. XI. 1902, Frdl. **7**, 41.
[2]) *W. Borsche, W. Lange*, B. **38**, 2769 (1903); *C. Hell, O. Schaal*, B. **40**, 4165 (1907).
[3]) C. r. **154**, 922 (1913).

ester verbraucht wurden. Die Destillation des Unverseiften unter 14 mm Druck ergab nun 1,8 g Cyclohexanol und einen Rückstand von ca. 0,7 g Gewicht, der zur Spaltung des vorhandenen Di-cyclohexyläthers 4 Stunden lang auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt wurde; nach erneuter Verseifung mit Kalilauge wurden weitere 6 Tropfen Cyclohexanol gewonnen. Das nun noch vorhandene Öl wurde nochmals mit Eisessig-Bromwasserstoff und darauf mit Kalilauge behandelt, und endlich unter 14 mm Druck ein zwischen 110 und 120° siedendes Destillat gewonnen, aber nur 2 Tropfen.

4,625 mg Subst. gaben 14,205 mg CO_2 und 5,085 mg H_2O
4,795 mg Subst. gaben 14,755 mg CO_2 und 5,300 mg H_2O

$C_{12}H_{22}$	Ber. C 86,66	H 13,34%	
	Gef. „ 83,75; 83,91	„ 12,33; 12,37%	

Angesichts der Tatsache, dass die kohlenstoffreichste mögliche Beimengung, der Di-cyclohexyläther, nur 79,05% C und 12,17% H enthält, darf man diese Analyse als Beleg für das Vorliegen von Di-cyclohexyl bewerten; der synthetische Kohlenwasserstoff ist also auch aus dieser Cyclohexancarbonsäure, die der Darstellung nach frei von Di-cyclohexyl war, entstanden, aber auch hier in nur geringer Ausbeute.

12. Zusammenfassung.

Die Elektrolyse von cyclohexancarbonsaurem Kalium in carbonatalkalischer Lösung liefert als Hauptprodukt Cyclohexanol, entstanden im Sinne der *Hofer-* und *Moest*'schen Reaktion; aus ihm bilden sich sekundär Cyclohexen und Di-cyclohexyl-äther, durch Wasserabspaltung aus einer oder aus zwei Molekeln; Cyclohexancarbonsäure-cyclohexylester durch Veresterung; Cyclohexanon durch Oxydation, und aus Cyclohexanon Fettsäuren als Abbauprodukte.

Elektrolysiert man in mit Cyclohexancarbonsäure angesäuerter Lösung, so entsteht neben den bisher aufgezählten Produkten in geringer Ausbeute Di-cyclohexyl, als Ergebnis einer *Kolbe*'schen Elektrosynthese.

Über das Peroxyd der Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure)[1]).

Die Elektrolyse des cyclohexancarbonsauren Kaliums[2]) in mit Cyclohexancarbonsäure angesäuerter Lösung[3]) hatte unter anderen Produkten Dicyclohexyl $C_{12}H_{22}$ geliefert, als Ergebnis einer nach der *Kolbe*'schen Reaktion eintretenden Kohlenwasserstoffsynthese. Wir haben darum geprüft, ob auch im vorliegenden Fall die intermediäre Bildung eines Di-acyl-peroxyds anzunehmen ist, und zu diesem Zweck das bisher unbekannte Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd dargestellt. Dabei machten wir die interessante Beobachtung, dass das Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd schon bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd abspaltet.

1. Darstellung von Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd.

Das seinerzeit von *Lumsden*[4]) beschriebene Anhydrid der Cyclohexancarbonsäure wurde dargestellt durch zweistündiges Kochen von 150 g wasserfreiem cyclohexancarbonsaurem Natrium mit 60 g Essigsäure-anhydrid und 100 g Benzin (Sdp. 110—130°), Abfiltrieren und Rektifizieren. Sdp.$_{14\,mm}$ 171°, Ausbeute 93%. Das Anhydrid wurde, in 2—4 Teilen absoluten Äthers gelöst, mit frisch bereitetem, gepulvertem Bariumperoxyd-oktahydrat geschüttelt. Nach der Gleichung

$$2\ (C_6H_{11}\cdot CO)_2O + BaO_2\cdot 8\ H_2O = (C_6H_{11}\cdot COO)_2Ba + (C_6H_{11}\cdot COO)_2 + 8\ H_2O \quad (1)$$

entsteht unter schwacher Selbsterwärmung und unter Aufquellen neben dem Peroxyd cyclohexancarbonsaures Barium. Das Peroxyd bleibt gelöst und wird durch rasches Abdampfen des Äthers im Vakuum als schwach und angenehm, leicht fruchtartig riechendes Öl erhalten, das eine ständige geringe Gasentwicklung in feinen Perlenschnüren zeigt.

0,1154 g Subst. verbrauchten 6,54 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. O 6,29%
Gef. „ 4,53%

Peroxydgehalt 72,8%.

Viele Versuche mit wechselnden Mengenverhältnissen und Reaktionszeiten zeigten, dass nur bei raschem Arbeiten ein einiger-

[1]) Auszug aus der handschriftlichen Diss. *Walter Siegrist*, Basel 1932.

[2]) Helv. **15**, 698 (1932).

[3]) aus welcher gelegentlich beim Zusatz von Petroläther ein saures Salz oder Salzgemisch auskrystallisiert, das etwa 3 Mol freie Säure auf 1 Mol Neutralsalz enthält.

[4]) Soc. **87**, 92 (1905), Smp. 25°; Sdp. 280—283°.

massen hochprozentiges Peroxyd zu erhalten ist. Vom Bariumperoxyd nimmt man vorteilhaft etwas zu wenig (ca. 93% der ber. Menge); das Trocknen des Peroxyds im Vakuum soll in höchstens 2 Stunden beendet sein, denn der Gehalt an aktivem Sauerstoff nimmt rasch ab, er entspricht nach 20 Stunden vielleicht noch 8% Peroxyd, und nach 3 Tagen wird kein Jod mehr freigemacht.

2. Zersetzung des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds.

Der schon bei Zimmertemperatur unmittelbar nach der Darstellung einsetzende, durch das Auftreten feinster Gasbläschen erkennbare Zerfall des Peroxyds verläuft unter Entwicklung von Kohlendioxyd und liefert schliesslich einen öligen Rückstand von starkem Estergeruch, von dem sich beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung nur wenig auflöst. Grössere Mengen des Peroxyds lassen sich schwer handhaben; eine Portion von 12 g explodierte einmal ohne erkennbare Ursache nach 10 Minuten ruhigen Stehens unter dumpfem Knall.

Wir haben die Zersetzung unter verschiedenen Gesichtspunkten näher untersucht.

a) Abnahme des Gehalts an aktivem Sauerstoff:

	unmittelbar nach der Darstellung	nach 2 h	nach 6 h	nach 16 h
Peroxydgehalt . .	52,3%	26,7%	18,2%	10,7%

b) Kohlendioxydbestimmungen:

3,517 g Peroxyd von 43,1% Gehalt lieferten bei langsamem Luftdurchsaugen 0,275 g CO_2 und hinterliessen 3,14 g Rückstand mit 7,1% Gehalt an Peroxyd. Die Gewichtsabnahme ist mit 0,369 g bedeutend grösser als die Kohlendioxydmenge, es sind also noch andere flüchtige Substanzen entwichen, wie Reste des als Lösungsmittel verwandten Äthers, oder Anteile des entstandenen Esters. Das Entweichen von gasförmigem Sauerstoff findet nur in geringem Masse statt. Direkte Messungen in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Apparatur ergaben, dass nur 10% des Peroxyds Sauerstoff abspalten, während 90% der Substanz unter Verlust von Kohlendioxyd reagieren.

Die 3,517 g ursprünglich angewandter Substanz enthielten 1,5158 g Peroxyd, die 3,148 g Rückstand enthielten noch 0,2235 g Peroxyd, verschwunden sind somit 1,2925 g. Nach der Gleichung

$$C_{14}H_{22}O_4 = C_{12}H_{22} + 2\ CO_2 \qquad (2)$$

hätten daraus 0,4474 g CO_2 entstehen können, nach der Gleichung

$$C_{14}H_{22}O_4 = C_{13}H_{22}O_2 + CO_2 \qquad (3)$$

0,2237 g CO_2; die tatsächlich erhaltenen 0,275 g Kohlendioxyd machen etwas mehr als die Hälfte (61,5%) der nach Gleichung (2), oder das 1,23-fache der nach Gleichung (3) berechneten Ausbeute aus. Demnach ist nicht eine reine *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese (Gl. (2)) verlaufen, sondern als Hauptreaktion die Bildung des Esters (Gl. (3)), und daneben in kleinerem Umfang die Kohlenwasserstoffsynthese.

c) Messungen über den zeitlichen Verlauf der Kohlendioxydabspaltung.

Sie ergaben, dass am Anfang, bis 5 Stunden nach Versuchsbeginn, die abgespaltene Menge gegenüber der für 1 Mol berechneten zurückbleibt, dass sie dann aber in den folgenden 5 Stunden bedeutend zunimmt. Die anfängliche Verzögerung legt die

Vermutung nahe, dass die Kohlendioxydabspaltung nicht einfach nach Gleichung (3) verläuft, sondern dass ihr die Hydrolyse des Peroxyds vorangeht, nach (4a) und (4b)

$$\begin{array}{l} C_6H_{11}\cdot COO \\ | \\ C_6H_{11}\cdot COO \end{array} \begin{array}{l} H \\ + | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_{11}\cdot COOH \\ \\ C_6H_{11}\cdot COOOH \end{array} \quad (4a)$$

$$C_6H_{11}\cdot COOOH = C_6H_{11}\cdot OH + CO_2 \quad (4b)$$

3. Die flüssigen Produkte des Zerfalls des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds.

16,1 g der von den verschiedenen Zersetzungsversuchen gesammelten öligen Rückstände wurden mit eiskalter, 10-proz. Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt, um Cyclohexancarbonsäure-anhydrid und Cyclohexancarbonsäure zu entfernen, die von Anfang an dem Peroxyd noch beigemischt oder durch die Sauerstoffabgabe oder durch die Hydrolyse entstanden sein konnten. Das in Natriumcarbonatlösung unlösliche Gemisch von Ester und indifferenten Substanzen wurde einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen und lieferte schliesslich 4 Fraktionen von folgenden Siedepunkten unter 11 mm Druck:

I. 58—60°, 0,4 g; II. 70—72°, 0,5 g; III. 75—125°, Hauptmenge bei 110°, 0,5 g; IV. 133°, 3,7 g.

Fraktion I erwies sich als Cyclohexanol:

4,685 mg Subst. gaben 12,195 mg CO_2 und 4,710 mg H_2O
4,400 mg Subst. gaben 11,465 mg CO_2 und 4,480 mg H_2O
$C_6H_{12}O$ Ber. C 71,93 H 12,08%
Gef. „ 70,98; 71,01 „ 11,25; 11,39%

Fraktion II enthielt noch immer Cyclohexanol; es liess sich kein anderer Stoff sicher daneben isolieren.

Fraktion III wurde erst mit wässriger, dann mit alkoholischer Kalilauge verseift, um den Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure zu entfernen, und gab dann noch 0,15 g farbloses Destillat, das aus fast reinem Dicyclohexyl bestand:

3,650 mg Subst. gaben 11,42 mg CO_2 und 4,300 mg H_2O
5,200 mg Subst. gaben 16,28 mg CO_2 und 6,095 mg H_2O
$C_{12}H_{22}$ Ber. C 86,66 H 13,34%
Gef. „ 85,32; 85,38 „ 13,18; 13,11%

Fraktion IV ist nach Geruch, Siedepunkt und Zusammensetzung der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure:

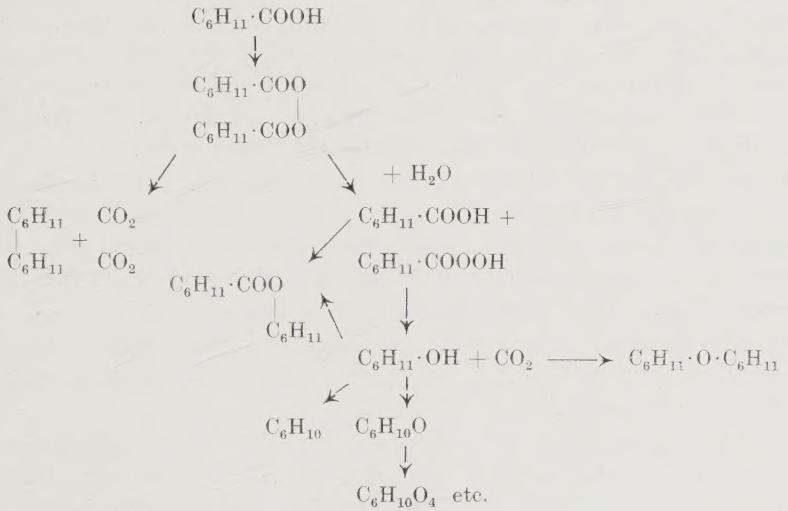
3,710 mg Subst. gaben 10,15 mg CO_2 und 3,675 mg H_2O
4,550 mg Subst. gaben 12,42 mg CO_2 und 4,575 mg H_2O.
$C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,22 H 10,55%
Gef. „ 74,60; 74,44 „ 11,08; 11,25%

Die bei Zimmertemperatur freiwillig verlaufende Zersetzung des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds liefert somit genau dieselben Produkte wie die Elektrolyse des cyclohexancarbonsauren Kaliums in saurer Lösung[1]), und zwar entsteht hier wie dort das synthetische Dicyclohexyl nur in untergeordneter Menge.

[1]) Helv. **15**, 706 (1932).

4. Schluss.

Die vorstehende Untersuchung führt uns zu der Überzeugung, dass bei der Cyclohexancarbonsäure das erste, an der Anode auftretende Produkt der Elektrolyse das Cyclohexancarbonsäure-peroxyd ist, das leicht der Hydrolyse unterliegt (besonders leicht bei Gegenwart von Kaliumcarbonat), und das dann die Persäure und aus ihr das Cyclohexanol, das Cyclohexen, und den Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure liefert. Andrerseits erlaubt das Peroxyd auch, in gewissem Umfang, die *Kolbe*'sche Synthese zum Dicyclohexyl durchzuführen. Durch diese Erkenntnis ist unsere frühere Untersuchung nun erst zum richtigen Abschluss gebracht, und wir vereinigen alle unsere damaligen[1]) und heutigen Beobachtungen in einem neuen Schema:



Interessant ist am Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd die überaus leicht, schon bei Zimmertemperatur eintretende Abspaltung von Kohlendioxyd, womit ein oft erhobener Einwand gegen die Annahme der Peroxyde als Zwischenprodukte bei der Kohlenwasserstoffsynthese wenigstens für den vorliegenden Fall erledigt wird, der Einwand nämlich, dass in der wässrigen Elektrolysenflüssigkeit die Zersetzungstemperatur des Peroxyds nicht erreicht werde. Das ist hier ohne weiteres möglich, da Zimmertemperatur genügt.

[1]) Vgl. das Schema Helv. **15**, 704 (1932).

Vïta.

Ich, Walter Siegrist, bin geboren am 4. Februar 1906 in Basel als zweiter Sohn des Walter Siegrist, Ingenieur, und dessen Ehefrau Franchina geb. Klainguti (gestorben 1927).

Ich besuchte die Primarschule in Basel, das untere Gymnasium und die obere Realschule, wo ich das Maturitätszeugnis erwarb, und liess mich im Herbst 1924 an der Universität Basel immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter begann ich an der Anstalt für anorganische Chemie meine Studien. Nach Ablegung des anorganischen und physikalisch-chemischen Vorexamens im Wintersemester 1927/28 arbeitete ich in der organischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommersemester 1929 bestand ich das organische Vorexamen.

Während des Sommersemesters 1926 und des Wintersemesters 1926/27 war ich Vorlesungsassistent in den Vorlesungen über anorganische Experimentalchemie und Elektrochemie bei Herrn Prof. Fichter; seit dem 1. Oktober 1930 bin ich in der Anstalt für anorganische Chemie als Unterrichtsassistent tätig.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Herbst 1929 unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter; sie wurde im Wintersemester 1931/32 abgeschlossen.

Im Sommersemester 1931 bestand ich das Nebenfachexamen in Physik und in physikalischer Chemie, im Wintersemester 1931/32 das Nebenfachexamen in Botanik (bei den Herren Professoren Dr. A. Hagenbach, Dr. A. L. Bernoulli, Dr. G. Senn).

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, P. Casparis, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Häberlin, E. Mahler, M. Mohrmann, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, G. Senn, O. Spiess, L. Zehnder, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen besten Dank aus. Insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, bin ich für sein Wohlwollen und die mannigfachen, wertvollen Ratschläge im Unterricht und bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.